

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JP 2001-81363A

Laid Open: March 27, 2001

Application No. 255963/1999

Filing Date: September 9, 1999

Applicant: Gifu Prefecture

Title of Invention: Color ink for an ink jet printer and
a picture-baked product using the ink

[Abstract]

A color ink for an ink jet printer free of clogging and capable of drawing patterns and pictures of high density and high quality is provided. The color ink contains at least six elements which are an inorganic pigment adapted to develop color upon baking, glass frit as a melting agent, water and a water-soluble medium as solvents, an alcohol for accelerating drying, a dispersant for suppressing the precipitation of the inorganic pigment and the glass frit, and a defoaming agent for suppressing the generation of bubbles, the mixture of the inorganic pigment and the glass frit being set in particle diameter in the range of 0.3 to 2 μm .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81363

(P2001-81363A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

C 0 4 B 33/34

4 J 0 3 9

C 0 4 B 33/34

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-255963

(22) 出願日

平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 391016842

岐阜県

岐阜県岐阜市藪田南2丁目1番1号

(71) 出願人 599128066

塩崎 裕樹

愛媛県東予市壬生川394番地

(72) 発明者 尾石 友弘

岐阜県多治見市姫町5丁目1番地の277

(72) 発明者 澤口 正治

岐阜県多治見市明和町4丁目5番地の651

(74) 代理人 100085497

弁理士 筒井 秀隆

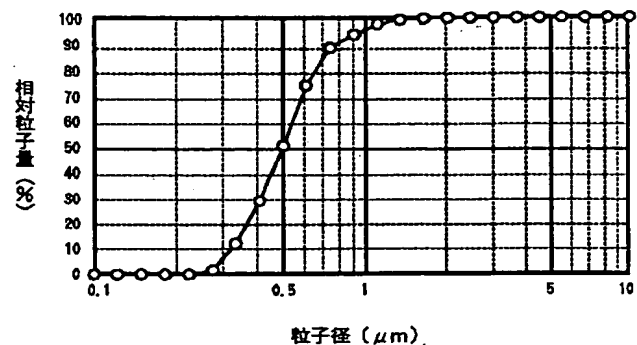
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリンタ用カラーインクおよびこのインクを用いた描画焼成体

(57) 【要約】

【課題】 目詰まりがなく、高密度で高品質の模様や絵を描くことができるインクジェットプリンタ用カラーインクを提供する。

【解決手段】 焼成により発色する無機顔料、融着剤としてのガラスフリット、溶剤としての水および水溶性メジューム、乾燥を促進させるためのアルコール、無機顔料およびガラスフリットの沈殿を抑制する分散剤、気泡の発生を抑制する消泡剤の少なくとも六要素を含有し、無機顔料とガラスフリットの混合物の粒子径が0.3~2 μm の範囲内に設定されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】焼成により発色する無機顔料、溶剤、無機顔料の沈殿を抑制する分散剤を少なくとも含有し、無機顔料の粒子径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とするインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項2】上記無機顔料の平均粒子径が約 $0.5 \mu\text{m}$ に設定されていることを特徴とする請求項1に記載のインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項3】上記無機顔料は、溶剤100重量部に対して10～60重量部含有することを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項4】焼成により発色する無機顔料、融着剤としてのガラスフリット、溶剤、無機顔料およびガラスフリットの沈殿を抑制する分散剤を少なくとも含有し、無機顔料とガラスフリットの混合物の粒子径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とするインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項5】上記無機顔料およびガラスフリットの平均粒子径が約 $0.5 \mu\text{m}$ に設定されていることを特徴とする請求項4に記載のインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項6】上記無機顔料およびガラスフリットは、溶剤100重量部に対して10～60重量部含有することを特徴とする請求項4または5に記載のインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項7】上記溶剤には、水と水溶性メジウムとが含まれることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項8】上記インクには、乾燥を促進させるためのアルコールが含まれていることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載のインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項9】上記インクには、気泡の発生を抑制する消泡剤が含まれていることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載のインクジェットプリンタ用カラーインク。

【請求項10】請求項1ないし9のいずれかに記載のインクジェットプリンタ用カラーインクを用いて、インクジェットプリンタによって対象物に描画し、この対象物を上記無機顔料が発色する温度以上で焼成してなることを特徴とする描画焼成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は陶磁器、ガラス、琺瑯、タイルその他のセラミックス製品や建材などに絵画や模様を施すのに適したインクジェットプリンタ用カラーインクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セラミックス製品の模様形成は、

無機顔料とガラスフリットの混合物を筆などで手描きしたり、スクリーン印刷を利用する方法が一般的である。手描きによる方法の場合、同一模様のセラミックス製品を複数形成するには、単純な模様であっても、熟練した技術者が必要となる。スクリーン印刷法は複数印刷する手段として広く普及しているが、この方法では製版が複雑であり、かなりの時間と労力が必要となる。そのため、即時性に欠けるばかりでなく、少ロット多品種の場合には、製品1個の単価が高くなる欠点がある。また、この方法では、模様形成面が平滑面に限られ、凹凸面には模様を形成することができない。

【0003】そこで、少ロット多品種の模様形成に適し、凹凸面でも模様を形成できるインクジェットプリンタ用インクが提案されている（特許第2743330号公報）。このインクは、水または油と、焼成すると発色して定着する性質の金属顔料と、この金属顔料の沈殿を防止するための分散剤の少なくとも三要素を混合してなり、金属顔料の平均粒径を $6 \mu\text{m}$ に設定するとともに、最大粒径をインクジェットプリンタのノズル口径より小さく、かつ金属顔料を10～20重量%、分散剤を金属顔料と同じ割合で混合したものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記のインクを用いて、例えば120dpiのインクジェットプリンタで対象面に描画しようすると、ノズル口が直ぐに目詰まりを起こして使用不能となるという問題がある。120dpiのインクジェットプリンタのノズル口径は約 $60 \mu\text{m}$ 程度であり、平均粒径が $6 \mu\text{m}$ の金属顔料は容易に通過しうる大きさであるが、実際には金属顔料の粒子がノズル口に凝集し、目詰まりを生じる。したがって、上記インクの場合には、ノズル口径の大きな低密度のインクジェットプリンタでしか使用できず、細密な模様や絵を描けないという欠点があった。

【0005】また、従来のインクの場合、金属顔料の粒子径が大きいので、金属顔料が沈殿しやすい。そのため、分散剤を金属顔料と同じ割合で混合しなければならず、分散剤が多いことが描画品質を低下させる一因ともなっている。

【0006】また、上記インクはガラス成分を含まないので、予めガラス層が形成された対象面にインクを吹きつけ、インクの金属顔料を焼成・発色させると同時にガラス層に融着させることになる。しかし、これでは予めガラス層を有する対象面にしか使用できない。

【0007】そこで、本発明の目的は、目詰まりがなく、高密度で高品質の模様や絵を描くことができるインクジェットプリンタ用カラーインクを提供することにある。また、他の目的は、ガラス層を有しない対象面に対しても描画できるインクジェットプリンタ用カラーインクを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1に記載の発明は、焼成により発色する無機顔料、溶剤、無機顔料の沈殿を抑制する分散剤を少なくとも含有し、無機顔料の粒子径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とするインクジェットプリンタ用カラーインクを提供する。また、請求項4に記載の発明は、焼成により発色する無機顔料、融着剤としてのガラスフリット、溶剤、無機顔料およびガラスフリットの沈殿を抑制する分散剤を少なくとも含有し、無機顔料とガラスフリットの混合物の粒子径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とするインクジェットプリンタ用カラーインクを提供する。

【0009】粒子径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内の無機顔料と、溶剤と、分散剤とを混合したところ、インクジェットプリンタに適した液状インクとなり、分散剤の量を無機顔料より少なくしても無機顔料の沈殿が防止された。また、このインクを120dpiのインクジェットプリンタに用いたところ、鮮明な描画を得ることができ、目詰まりも解消された。

【0010】ところで、固形成分である無機顔料の粒径を小さくすれば、120dpiより高密度のインクジェットプリンタでも使用可能となるが、無機顔料の粒径をあまり小さくし過ぎると、発色が悪くなり、描画の鮮明度が低下する。本発明者が実験したところ、無機顔料の粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満になると、無機顔料本来の発色性が得られず、描画に不適となった。そこで、本発明では無機顔料の粒子径を $0.3 \mu\text{m}$ 以上とした。

【0011】請求項2のように、無機顔料の平均粒子径を約 $0.5 \mu\text{m}$ に設定した場合には、平均粒径が非常に小さいので、無機顔料の分散性が一層良好となり、噴射された各ドットでの発色の均一性が向上した。請求項3のように、溶剤100重量部に対して無機顔料が10～60重量部含有するのが望ましい。10重量部未満では発色が不十分となり、60重量部を越えると、沈殿しやすくなるからである。したがって、上記の範囲とすることで、極めて鮮明な描画を得ることができる。

【0012】請求項4のように、無機顔料、溶剤、分散剤のほかに、融着剤としてのガラスフリットを含む場合には、対象面にガラス層を有しない場合でも、確実にインクを融着させ、発色させることができる。この場合も、無機顔料とガラスフリットの混合物の粒子径を $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にすることで、120dpiより高密度のインクジェットプリンタにも目詰まりなく使用できる。

【0013】請求項7のように、溶剤が水の他に水溶性メジウムを含む場合には、インクをインクジェットプリンタに適した粘度に調整できる利点がある。なお、水溶性メジウムは焼成により焼失するので、描画の品質には影響を及ぼさない。請求項8のように、インクに乾燥を促進させるためのアルコールが含まれている場合に

は、速乾性を有し、吹きつけたインクが液だれなどを起こして描画が乱れるのを防止できるという利点がある。

【0014】一般に、液体の表面張力が小さくなると泡を生じる。溶剤が水溶性メジウム（例えばグリコール類）を含む場合には、水と溶け合って表面張力を小さくし、かつ2種類以上のものが混じっているため、泡立ちを生じる。インクに泡が生じると、インクジェットプリンタで噴射できなくなる。そこで、請求項9では、インクに気泡の発生を抑制する消泡剤を添加することで、水溶性メジウムから発生する気泡を未然に除去でき、インクジェットプリンタによって良好に噴射することができる。

【0015】請求項10のように、請求項1ないし9のいずれかに記載のインクジェットプリンタ用カラーインクを用いて、インクジェットプリンタによって対象物に描画し、この対象物を上記無機顔料が発色する温度以上で焼成すれば、描画焼成体を得ることができる。この焼成体には、鮮明で高画質の模様や絵を描くことができるとともに、この描画は非常に耐候性に優れ、戸外で使用しても長期間安定した描画品質を維持できる。なお、対象物としては、陶磁器、ガラス、珪瑯、タイル、ファインセラミックス製品など無機顔料の発色温度およびガラスフリットの熔融温度以上の耐熱性を持つものであればよい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明にかかるインクジェットプリンタ用カラーインクの一例を示す。この実施例のインクは、焼成により発色して焼付けできる無機顔料、融着剤としてのガラスフリット、水と水溶性メジウムと乾燥を早くするためのアルコールとからなる溶剤、無機顔料およびガラスフリットの沈殿を抑制する分散剤、メジウムから発生する気泡を未然に除去するための消泡剤を含有している。

【0017】固形成分である無機顔料およびガラスフリットの粒子径は、図1、図2に示すように、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲に調製され、その平均粒子径は約 $0.5 \mu\text{m}$ に設定されている。溶剤100重量部に対して、無機顔料とガラスフリットの混合物は10～60重量部、分散剤は $0.1 \sim 0.5$ 重量部、消泡剤は $0.1 \sim 0.5$ 重量部の割合で混合されている。

【0018】図1は粒度分布を示しており、具体的な各粒子径の重量比は図2を参照して次のようにして計算される。例えば、最大粒径である $1.676 \mu\text{m} \sim 1.371 \mu\text{m}$ の重量比は、

$$100 - 99.904 = 0.096 (\%)$$

$$\text{であり、} 1.676 \mu\text{m} \sim 0.501 \mu\text{m} \text{の重量比は、} 100 - 50.948 = 49.052 (\%)$$

となる。なお、今回用いた無機顔料およびガラスフリットの最小粒子径は $0.274 \mu\text{m}$ であった。

【0019】無機顔料としては、金属酸化物として酸化

銅、酸化コバルトなど結晶構造がスピネル、スフェイン、パイロクロア、ルチール、ブライディライト、フォスフェイト、フェナサイト、ペリークレイス、オリビン、バデライト、ボレート、コランダム、ジルコンなど、硫化物としてカドミウムイエローなど、セレン化カドミウム化合物としてセレン赤などが挙げられる。また、蛍光体顔料、蓄光体顔料などを用いてもよい。

【0020】ガラス成分としては、上記の無機顔料の融着性を向上させるものとして、以下のような化合物が挙げられる。アルカリ金属化合物として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化鉛、酸化ビスマスなど、アルカリ土類金属として炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛など、中性成分として酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなど、酸性成分として酸化珪素、ホウ酸、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどが挙げられる。また、複化合物成分として硼砂、長石、カオリンなどが挙げられる。これらの単独または複数混合したものを溶解させ、いわゆるフリットを作製して用いる。

【0021】水溶性メジウムとしては、グリコール系、グリセリン系、ポリビニールアルコール系などを単独あるいは混合して使用できる。なお、本発明に使用されるメジウム類は、これらに限定されるものではなく、従来公知のインクに使用されているメジウム成分を用いることができる。

【0022】図3は水溶性メジウムの含有率をパラメータとしたインクの粘度と無機顔料の含有率との関係を示す。なお、水溶性メジウムの含有率は溶剤に対する重量%である。図から明らかなように、メジウムの含有率が10%の場合には、顔料の含有率に関係なくインクの粘度は20~30cPでほぼ安定しているのに対し、メジウムの含有率が20%となると、顔料の含有率が50%以上でインクの粘度は急に高くなり、50cPを越えることがわかる。インクジェットプリンタ用インクの粘度は20~50cP程度が望ましいので、水溶性メジウムの含有率は10~30%とするのが望ましい。

【0023】分散剤としては、メタリン酸六ナトリウム
(インクの製造例1)

溶剤(水、グリコール類混液)

アルコール

顔料(スピネル顔料)とフリット(酸化鉛、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミナ、ホウ酸、シリカ)の混合物

分散剤(ニリン酸ナトリウム)

消泡剤(アンチフロスF233 第一工業製薬社製)

100重量部

10重量部

21重量部

0.2重量部

0.5重量部

上記顔料とフリットをミキサーで混合後、250メッシュの篩を通過させた。その後、この粉末を分散剤、消泡剤とともに溶剤に投入し、攪拌してシアン顔料インクを

(インクの製造例2)

溶剤(水、グリコール類混液)

ム、ニリン酸ナトリウムのような無機系分散剤やジエチル・アミンのような有機系分散剤が使用可能である。消泡剤としては、例えばポリグリコール系を用い、予め適量を添加しておくことにより、インクの泡立ちを未然に防ぐことができる。

【0024】上記のように溶剤(水、水溶性メジウム、アルコール)100重量部に対して、無機顔料とガラスフリットの混合物を10~60重量部、分散剤を0.1~0.5重量部、消泡剤を0.1~0.5重量部の割合で混合したところ、インクジェットプリンタで使用可能な液状を呈し、かつ無機顔料とガラスフリットの混合物がほとんど分散状態にあることが確認された。それに加え、無機顔料およびガラスフリットの粒子径を0.3~2 μ mの範囲とし、その平均粒子径を約0.5 μ mとすることで、インクジェットプリンタのノズルに目詰まりせず、良好な噴射を継続して行うことができた。また、溶剤にアルコールを加えることで、インクの速乾性を促し、描画品質の劣化を防止できた。

【0025】上記のインクを用いて陶磁器などのセラミックス製品に例えば120dpiのインクジェットプリンタを用いて描画した後、セラミックス製品を750~1250℃で焼成したところ、鮮明で細密なカラー画像の描画を得ることができた。また、インクジェットプリンタには目詰まりが全く発生しなかった。

【0026】なお、インクおよび対象物によって焼成温度は種々選定される。例えば、対象物がガラス製品の場合、比較的低温(例えば約600℃)で溶融するので、対象物が溶融する温度以下で発色する無機顔料およびフリットを用いる必要がある。また、表面に釉薬がのっていない面に絵付を行なう下絵付用インクでは高温(例えば約1200℃付近)で焼成し、表面に釉薬がのった面に絵付を行なう上絵付用インクでは比較的低温(約800℃付近)で焼成するのが望ましい。

【0027】

【実施例】次に、本発明にかかるインクの製造例を示す。なお、本発明のインクはこれらに限定されるものではない。

作成した。

【0028】

100重量部

アルコール	10重量部
顔料（スフェーン顔料）とフリット（酸化鉛、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミナ、ホウ酸、シリカ）の混合物	50重量部
分散剤（ニリン酸ナトリウム）	0.2重量部
消泡剤（アンチフロスF233第一工業製薬社製）	0.5重量部

上記材料を用い、シアン顔料インクと同様の方法で、マゼンタ顔料インクを作成した。 【0029】

（インクの製造例3）

溶剤（水、グリコール類混液）	100重量部
アルコール	10重量部
顔料（ジルコン顔料）とフリット（酸化鉛、アルカリ金属、アルミナ、ホウ酸、シリカ）の混合物	50重量部
分散剤（ニリン酸ナトリウム）	0.2重量部
消泡剤（アンチフロスF233第一工業製薬社製）	0.2重量部

上記材料を用い、シアン顔料インクと同様の方法で、イエロー顔料インクを作成した。

【0030】上記のようなシアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）の3原色のインクを個別に作成し、これらインクを選択的にインクジェットプリンタによって同ドット上に吹きつけることで、鮮明なRGBカラー画像を描画することができた。すなわち、Y+M=R（レッド）、Y+C=G（グリーン）、M+C=B（ブルー）の混合色を容易に得ることができた。従来の無機カラーインクの場合、インクジェットプリンタなどのノズルから噴射して画面上に描画・焼成した場合、描画面上において、同ドット上の2色が中間色として発色しにくく、混合色R、G、Bを画面上に得ることが困難であった。そのため、従来ではY、M、CのほかにR、G、B等のインクを使用する必要があり、インクジェットプリンタにこれら多数のインクを溜めておく必要があるため、構造が複雑で大型となっていた。本発明のインクを使用すれば、C、M、Yの3原色のインクで中間色を容易に発色させることができるので、インクジェットプリンタを小型・簡素化することができ、ノズルの数を少なくできる。なお、上記実施例では、溶剤として水を用いたが、油を用いることも可能である。

【0031】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、請求項1

に記載のインクジェットプリンタ用カラーインクは、焼成により発色する無機顔料、水などの溶剤、および無機顔料の沈殿を抑制する分散剤を少なくとも含有し、無機顔料の粒子径を0.3～2μmの範囲内としたので、無機顔料の沈殿を防止できるとともに、インクジェットプリンタのノズルに目詰まりを発生させず、凹凸のある対象面でも直接描画することができる。特に、本発明のインクは従来では使用できなかった120dpiを越える高密度のインクジェットプリンタにも使用できるので、高密度で高品質の模様や絵を描くことができる。

【0032】また、請求項4に記載のインクジェットプリンタ用カラーインクは、無機顔料、溶剤、および分散剤の他に、融着剤としてのガラスフリットを含み、無機顔料とガラスフリットの混合物の粒子径を0.3～2μmの範囲内としたので、請求項1の効果に加え、ガラス層を有しない対象面に対しても描画できるという特徴を有する。

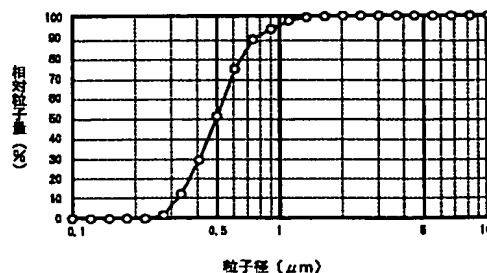
【図面の簡単な説明】

【図1】無機顔料およびガラスフリットの粒度分布図である。

【図2】各粒子径の積算値と差分値とを示す表である。

【図3】顔料の含有率とインクの粘度との関係を示す図である。

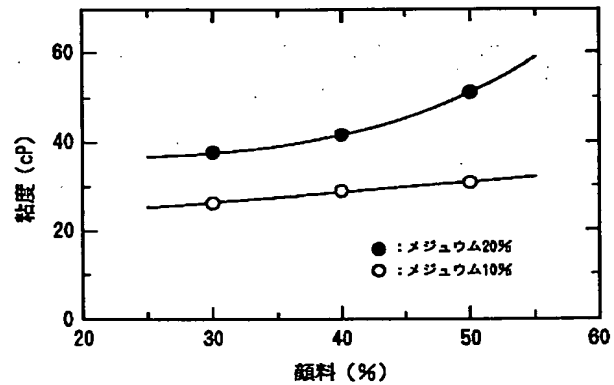
【図1】



【図2】

	粒子径 x (μm)	積算値 93(%)	差分値 a3(%)
1	10.245	100.000	0.000
2	8.379	100.000	0.000
3	6.852	100.000	0.000
4	5.804	100.000	0.000
5	4.583	100.000	0.000
6	3.748	100.000	0.000
7	3.085	100.000	0.000
8	2.506	100.000	0.000
9	2.050	100.000	0.000
10	1.676	100.000	0.096
11	1.371	98.904	0.498
12	1.121	99.408	1.357
13	0.917	98.048	2.134
14	0.750	95.914	17.615
15	0.613	78.298	27.352
16	0.501	50.848	28.304
17	0.410	24.842	18.082
18	0.335	8.581	8.581
19	0.274	0.000	0.000
20	0.224	0.000	0.000
21	0.183	0.000	0.000
22	0.150	0.000	0.000
23	0.123	0.000	0.000
24	0.100	0.000	0.000

【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 横山 久範
岐阜県各務原市成清町3丁目210番地
- (72)発明者 尾畑 成造
岐阜県羽鳥市足近町7丁目606番地
- (72)発明者 林 亜希美
岐阜県土岐市下石町1630番地の7

Fターム(参考) 2C056 FC02
2H086 BA53 BA55 BA59 BA60 BA62
4J039 AD06 AE07 BA13 BA14 BA16
BA18 BA19 BA21 BA23 BA24
BA25 BA29 BA30 BA31 BA32
BA35 BA38 BC07 BC09 BC33
BE01 BE12 BE16 BE22 CA06
EA10 EA34 EA41 EA42 FA04
FA06 GA24